

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.06.2004

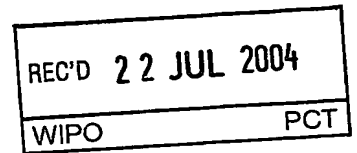
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-385788
[ST. 10/C]: [JP2003-385788]

出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

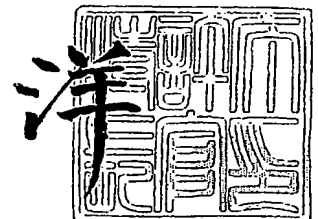


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 KAP03-0747
【提出日】 平成15年11月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/43
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
 【氏名】 土井 康広
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
 【氏名】 田村 敦司
【特許出願人】
 【識別番号】 000000918
 【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100095832
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 細田 芳徳
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 050739
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0012367

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

a) 水と b) 水への溶解度 (25℃) が 10 g 以上 / 水 100g の化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a) の含有量が 50～99.8 重量% で、b) の含有量が a) を除いた部分の 90 重量% 以上であり、さらに標準試験 (A) での酸化アルミニウム溶解量が 10ppm 以上かつ標準試験 (B) でのアルミニウムエッチング量が 7 nm 以下である剥離剤組成物。

【請求項 2】

b) の化合物として、酸と、無機酸塩及び / 又は有機酸塩とを含有する請求項 1 記載の剥離剤組成物。

【請求項 3】

酸を 0.01～5 重量%、無機酸塩及び / 又は有機酸塩を 0.2～40 重量% 含有する請求項 2 記載の剥離剤組成物。

【請求項 4】

pH が 1～5 である請求項 1～3 いずれか記載の剥離剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれか記載の剥離剤組成物を用いた半導体の洗浄方法。

【請求項 6】

半導体の配線幅が 180nm 以下のアルミニウム配線を有するものである請求項 5 記載の半導体の洗浄方法。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 剥離剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するデポ（金属材料由来の酸化生成物等）を除去するための剥離剤組成物、及びそれを用いて洗浄する半導体の洗浄方法、並びに該剥離剤組成物を用いてデポを剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の製造において、スパッタリング等の方法で薄膜を形成し、リソグラフィーにより薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する。これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去した後、アッシングにてレジストを除去する工程が取られる。その後、残存するデポを剥離剤を用いて除去する工程が必要とされる。

【0003】

従来のアルミニウム配線を用いた半導体素子の剥離剤として様々な剥離剤組成物が提案されており、含フッ素化合物を用いた剥離剤やヒドロキシルアミンに代表されるアミンを用いた剥離剤が主に使用されている。これら溶剤をベースとした剥離剤は、作業性や環境問題、廃液処理等の問題があり、水系剥離剤を使用したいという要求が強く、多数の提案がなされている。

【0004】

しかしながら、特許文献1～4に示されているような水系洗浄剤の場合、デポ除去性とアルミニウム配線の防食性との両立が不十分であり、特に今後の高速、高集積化に必要な配線幅が小さい180 nm以下の配線を有するような半導体基板や半導体素子においては、使用が難しいのが現状である。また、水系剥離剤を解放された洗浄槽で長期に使用される場合や循環使用される場合、時間とともに半導体基板等が汚染されるという問題があり、現実には短時間で剥離剤を交換することで対処している。

【特許文献1】 特開平10-256210号公報

【特許文献2】 特開平11-316464号公報

【特許文献3】 特開2000-232063号公報

【特許文献4】 特開10-55993 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等を腐食することなく、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを剥離洗浄する際に、半導体への汚染を防止することができる水系剥離剤組成物及びその洗浄方法、並びにその剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供することにある。

【0006】

特に、汚染物の影響を受けやすい配線幅の狭い180 nm以下のアルミニウム配線を有する半導体基板又は半導体素子の汚染を防止して洗浄する方法、及びその汚染防止洗浄工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち、本発明の要旨は、

〔1〕 a) 水とb) 水への溶解度(25℃)が10 g以上/水100gの化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a)の含有量が50～99.8重量%で、b)の含有量がa)を除いた部分の90重量%以上であり、さらに標準試験(A)での酸化アルミニウム溶解量が10pp

m 以上かつ標準試験 (B) でのアルミニウムエッチング量が 7 nm 以下である剥離剤組成物

、
〔2〕 前記〔1〕記載の剥離剤組成物を用いた半導体の洗浄方法、並びに
〔3〕 前記〔2〕記載の洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法
に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の剥離剤組成物を用いて半導体素子形成時に発生するアルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポを剥離する際に、半導体の電気特性等の品質に大きく影響を与える汚染を防止することができ、高性能のLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明者らは、半導体の汚染経路を探索したところ、剥離洗浄時に開放系で長時間の使用や循環使用を行うと剥離剤組成物中の水が揮発し、溶解していた固形分が洗浄槽の側壁やフィルター等に析出して、さらにクリーンルーム上のエアブロー等でそれが雰囲気中に拡散し被洗浄物である半導体基板等を汚染することを突き止めた。そこで、剥離洗浄工程で用いられる剥離剤組成物中の成分の水への溶解度に注目し、本発明に至った。

【0010】

本発明の半導体の剥離剤組成物は、a) 水と b) 水への溶解度 (25℃) が 10 g 以上/水 100g の化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a) の含有量が 50～99.8 重量%で、b) の含有量が a) を除いた部分の 90 重量%以上であり、さらに標準試験 (A) での酸化アルミニウム溶解量が 10ppm 以上かつ標準試験 (B) でのアルミニウムエッチング量が 7 nm 以下のものである。このような剥離剤組成物を用いることにより、洗浄工程中に媒体である水が揮発した場合等にかかる剥離剤組成物からの析出物の発生が抑えられ、半導体への汚染を防止することができ、さらには高性能のLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が発現される。

【0011】

中でも、配線幅の小さいアルミニウム配線を有する半導体基板、又は半導体素子に対しては、少量の汚染であっても性能に大きく影響を及ぼすために、極めて有効的である。

【0012】

また、これら析出物の発生は、配管等のフィルターの目詰まりを引き起こし、作業性等にも影響を及ぼすことが問題となっており、これを防止する効果もある。

【0013】

本発明の剥離剤組成物は、a) 水を 50～99.8 重量%含有する。水の含有量は、析出物の発生のより効果的な抑制及び薬液安定性、作業性、廃液処理等の環境性の観点、並びに剥離性の観点から、剥離剤組成物中、60～98 重量%がより好ましく、70～96 重量%が更に好ましい。

【0014】

本発明の剥離剤組成物における、b) 水への溶解度 (25℃) が 10 g 以上/水 100g の化合物の含有量は、a) を除いた部分の 90 重量%以上である。水揮発時の析出物の発生をより効果的に抑えるためには、該含有量は、a) を除いた部分中、好ましくは 93 重量%以上、更に好ましくは 95 重量%以上である。

【0015】

更に、本発明者らは、アルミニウム配線の腐食を抑えながらアルミニウム配線のアッシング後のデポ除去性を高めるためには、アルミナの溶解力が一定レベル以上であり、かつアルミニウムエッチング量が一定レベル以下である剥離剤組成物が極めて有効であることを見出した。すなわち、本発明の剥離剤組成物は、標準試験 (A) によるアルミナ溶解量が 10ppm 以上であり、かつ標準試験 (B) によるアルミニウムエッチング量が 7 nm 以下である点にも一つの特徴があり、かかる剥離剤組成物を用いることにより半導体素子の形成

時に発生するデポに対し優れた剥離性が得られ、且つ配線金属等の材料に対する腐食を防止することができるという効果が発現される。

以下に、標準試験（A）及び標準試験（B）の手順を示す。

【0016】

＜標準試験（A）＞

- 1) 100ml容のポリエチレン容器に、剥離剤組成物20gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。
- 2) 次に、アルミナ粉末（フジミコーポレーション製：商品名「WA-10000」；平均粒径0.5μm）0.1gを添加し、30分間十分攪拌する。
- 3) 上澄み10gを遠心チューブに分取し、遠心分離装置（日立製作所製：商品名「himac CP56G」）を用い、20000 r/min、15分間の条件で分離を行い、その結果生じた上澄み液をICP発光分析装置（堀場製作所（株）製、商品名「JY238」）を用いてアルミニウムの発光強度を測定する。
- 4) アルミナの溶解量は、既知の濃度のアルミニウム水溶液により作成した検量線から求める。

【0017】

＜標準試験（B）＞

- 1) シリコン上にCVD法によりアルミニウム蒸着層（厚さ約500nm）を形成させた基板（厚さ1mm）から、3cm角に切り出し、試験片を作製する。
- 2) 試験片を、0.1重量% HF水溶液に室温下30秒間浸漬し、水リンス、窒素ブローで乾燥することにより前洗浄を行う。その試験片について蛍光X線測定装置（理学電機工業製：「ZSX100e」）を用いアルミニウムの強度測定を行う（試験水溶液浸漬前の膜厚測定）。
- 3) 100ml容のポリエチレン容器に、剥離剤組成物20gを入れ、40℃の恒温槽中で恒温化する。
- 4) その後、恒温化された40℃の剥離剤組成物20gに試験片1個を30分間浸漬し、イオン交換水でリンスし、窒素ブローにより乾燥した後、浸漬前に測定した場所と同一場所を蛍光X線測定装置を用いアルミニウムの強度測定を行う（試験水溶液浸漬後の膜厚測定）。
- 5) あらかじめ既知の膜厚のアルミニウム蒸着膜について蛍光X線測定装置を用いて作成した検量線から試験水溶液浸漬前後での膜厚を算出する。

【0018】

本発明の剥離剤組成物は、前記標準試験（A）によるアルミナの溶解量が10ppm以上のものであり、アッシング後のデポ除去性を高める観点から、好ましくは12ppm以上、更に好ましくは15ppm以上である。また、標準試験（B）によるアルミニウムエッチング量は7nm以下であり、アルミニウム配線の腐食性をより効果的に防ぐ観点から、好ましくは5nm以下、更に好ましくは3nm以下である。

【0019】

前記剥離剤組成物は、b) 水への溶解度（25℃）が10g以上/水100gの化合物として、酸と、無機酸塩及び/又は有機酸塩とを含有することが望ましい。ここで、酸は、アルミニウム配線のデポを除去するための溶解剤として働き、無機酸塩及び/又は有機酸塩は、アルミニウム配線の腐食を防止するためのエッチング抑制剤として働くことにより、アルミニウム配線デポやビアホール底のチタン由来のデポを効果的に剥離洗浄でき、かつアルミニウム配線等の材料への腐食を抑えられる。そして、これら酸、無機酸塩及び有機酸塩の水へ溶解度が上記の値よりも高い場合に、該剥離剤組成物が高温にさらされた際や、循環して長時間連続使用した際にも、析出物の発生がなく、半導体基板や半導体素子を汚染することなく洗浄できる。

【0020】

本発明における酸としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸等の無機酸、及び有機ホス

ホン酸、有機硫酸、カルボン酸、有機ホスホン酸等の有機酸が挙げられる。中でも、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、硫酸（溶解度50 g 以上／水100g）、塩酸（溶解度50 g 以上／水100g）、硝酸（溶解度50 g 以上／水100g）、メタンスルホン酸（溶解度50 g 以上／水100g）、スルホコハク酸（溶解度50 g 以上／水100g）、シュウ酸（溶解度11.6 g／水100g）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸（溶解度50 g 以上／水100g）が好ましく、特に、硫酸、シュウ酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸が好ましい。なお、「溶解度 g／水100g」とは水100g中への溶解量（25℃）を示す。

【0021】

酸の水100 g への溶解度（25℃）は、より効果的に析出物の発生を抑え、汚染を防止する観点から、10 g 以上であることが必要であり、好ましくは15 g 以上、更に好ましくは20 g 以上である。

【0022】

また、酸の含有量は、析出物の発生を抑え、かつデポ剥離性と配線防食性を両立させる観点から、剥離剤組成物中0.01～5重量%が好ましく、0.03～3重量%がより好ましく、0.05～2重量%が更に好ましい。

【0023】

また、本発明において用いられる無機酸塩及び／又は有機酸塩としては、上記の規定を達成できるものであれば、特に限定されるものではない。これらの中でも特に、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸、硝酸塩、塩酸塩、硼酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩であることが望ましい。具体的には、酢酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、クエン酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、スルホコハク酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、硫酸アンモニウム（溶解度43.3 g／水100g）、メタンスルホン酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、ホスホン酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、硝酸アンモニウム（溶解度50 g 以上／水100g）、塩化アンモニウム（溶解度28.2 g／水100g）、等が挙げられる。陽イオンに注目するとアンモニウム塩以外にもアミン塩でも第四級アンモニウム塩でもよい。アミンとしては塩基性を示すものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシルアミンやジエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類、エチルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、アニリン、ベンジルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。第四級アンモニウム塩を形成する第四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

【0024】

これらの組合せの中でも特に、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムが好ましく、硫酸アンモニウムが最も好ましい。

【0025】

また、酸と塩の組み合わせは前記のものの中から適宜選択され、特に限定されないが、デポ剥離性、配線防食性、及び被洗浄物の汚染防止という3つの特性に特に優れる点で、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジオホスホン酸と硫酸塩との組み合わせ、硫酸と硝酸塩との組み合わせ、シュウ酸と硫酸塩との組み合わせ等が好適例として挙げられる。

【0026】

無機酸塩及び／又は有機酸塩の水100gへの溶解度（25℃）は、析出物の発生を抑え、汚染を防止する観点から、10 g 以上であることが必要であり、好ましくは20 g 以上、更に好ましくは30 g 以上である。

【0027】

また、無機酸塩及び／又は有機酸塩の含有量は、析出物の発生を抑え、かつアルミニウム配線等の金属材料に対する防食性、水への均一溶解性、及びデポ溶解性の観点から、剥離剤組成物中0.2～40重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、1～20重量%

が更に好ましい。

【0028】

本発明の剥離剤組成物における酸と、無機酸塩及び／又は有機酸塩（以下、単に塩ともいう）との配合重量比（酸／塩）は、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、 $1/2 \sim 1/30$ であることが好ましく、 $1/4 \sim 1/30$ がより好ましく、 $1/6 \sim 1/25$ が更に好ましい。また、酸と、無機酸塩又は有機酸塩を構成している酸の種類は、異なる場合の方がデポ剥離性と配線防食性の総合性能が高く好ましい。

【0029】

また、本発明の剥離剤組成物のpHは、1以上の場合には塩が効きやすくなり配線腐食防止に特に優れ、5以下の場合には酸によるデポ除去性が特に優れる。したがって、デポ剥離性と配線防食性との両立の観点から、pHは1～5が好ましく、1～4がより好ましく、1～3が更に好ましい。

【0030】

また、本発明の剥離剤組成物は、b)の化合物として、前記の酸や塩の他に、浸透性等を付与するために、水溶性溶剤を含有することも可能であるが、該溶剤量が多くなればなるほど、含有物の酸や塩の溶解量は減ることになり、析出物が析出しやすくなる。したがって、水溶性溶剤の含有量は、剥離剤組成物中、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましい。

【0031】

また、水揮発時等に析出物を発生せず、かつデポ除去性、配線防食性の機能を大きく低減させない範囲で、必要に応じてその他の添加剤を更に含有してもよい。例えば、フッ素化合物は配線の防食性や廃液処理の問題からできるだけ含まない方が良いが、上記の機能を阻害しない範囲で添加することは可能であり、その含有量は剥離剤組成物中で1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下が更に好ましい。その他、防食剤、界面活性剤、防腐剤等を目的に応じて添加することができる。

【0032】

本発明の剥離剤組成物は、半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。具体的には、半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、アッシング後等の工程で使用することができる。特に、アルミニウム配線におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。特にデポの剥離性の観点から、ドライアッシング後の剥離工程に用いることが好ましく、特にアルミニウム配線を有する半導体基板や半導体素子におけるデポの剥離性、アルミニウム配線の防食性に優れている。

【0033】

前記剥離剤組成物中の各成分の濃度は、使用時における好ましい濃度であるが、該剥離剤組成物の高濃度品を製造して使用前に希釈することもできる。高濃度品としては、酸は0.01～5重量%、無機酸塩及び／又は有機酸塩は0.2～40重量%が好ましい。また、2液に分けて調製したものを使用時に混合して1液にして使用してもかまわない。

【0034】

本発明の剥離剤組成物は、a)水、b)水への溶解度(25℃)が10g以上/水100gの化合物、必要に応じてその他の添加剤を公知の方法で混合して製造することができる。

【0035】

本発明の半導体（具体的には、半導体基板又は半導体素子）の洗浄方法は、前記剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄することを特徴とする。かかる剥離洗浄手段としては、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄、枚葉剥離洗浄、スピナーのような回転を利用した剥離洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレーによる剥離洗浄、超音波を用いた剥離洗浄等が挙げられるが、中でも、浸漬剥離洗浄と揺動剥離洗浄に好適である。

【0036】

洗浄温度は、析出物の発生を抑制し、かつデポの溶解性、デポ剥離性、金属配線材料の防食性、安全性、操業性等の観点から20～60℃の範囲が好ましく、更に好ましくは2

0℃～40℃である。

【0037】

本発明の剥離剤組成物で洗浄した後のすすぎ工程においては、水すすぎが可能である。

従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水ではすすぎにくく、また、水との混合で配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本発明の剥離剤組成物は水系である点と、前記塩の含有により配線の腐食が抑えられる点から、水過剰になっても配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境負荷が極めて小さく経済的な半導体の洗浄方法が得られる。

【0038】

本発明の半導体の製造方法は、前記洗浄方法を用いる洗浄工程を有する方法であり、具体的には、剥離剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を剥離洗浄する工程を有することを特徴とする。なお、剥離洗浄する具体的な操作としては、前記のものと同様であれば特に限定はない。前記剥離剤組成物や、前記半導体基板又は半導体素子の洗浄方法を用いて得られる半導体基板又は半導体素子は、デポの残留がなく金属配線材料の腐食が極めて少ないものであり、従来の剥離剤では配線腐食のために適用できなかった配線幅が180 nm以下という微細な半導体基板又は半導体素子の剥離洗浄にも使用できるため、より小型で高性能なLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造に好適に使用できる。

【0039】

なお、本発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等の金属を含む配線を有する半導体基板及び半導体素子に適しており、アルミニウム及びチタン由来のデポに対する剥離性に優れるため、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子に好適である。

【実施例】

【0040】

実施例1、2及び比較例1、2

1. 剥離剤組成物の調製

表1に示した組成(数値は重量%)を有する剥離剤組成物を調製し、評価に用いた。

【0041】

【表1】

	酸			無機酸塩/有機酸塩			水
	種類	溶解度 (g/水100g)	量 (重量%)	種類	溶解度 (g/水100g)	量 (重量%)	量 (重量%)
実施例1	硫酸	100以上	0.3	硝酸アンモニウム	100以上	5.0	94.7
実施例2	シュウ酸	11.6	0.2	硫酸アンモニウム	43.3	8.0	91.8
比較例1	酢酸	100以上	0.5	シュウ酸アンモニウム	5.0	2.5	97.0
比較例2	安息香酸	0.34	0.2	塩化アンモニウム	28.2	5.0	94.8

【0042】

2. 評価用ウェハ

以下の条件で、配線幅 500nm、及び180nm のアルミニウム (Al) 配線を有するパターン付きウェハを1cm角に分解し、洗浄試験に使用した。

(アルミニウム配線の構造)

TiN / Al-Si / TiN / Ti / SiO₂ / 下地

【0043】

3. 剥離性評価

(1) 剥離方法: 30 ml の剥離剤組成物に 40℃ で 15 分間、評価用ウェハを浸漬し、剥離した。

(2) すすぎ方法: 30 ml の超純水に 25℃ で 1 分間、評価用ウェハを浸漬し、これを 2 回繰り返してすすぎとした。

(3) 評価方法: すすぎを終えた評価用ウェハを乾燥後、FE-SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて 50000 倍～100000 倍の倍率下でアルミニウム配線デポの剥離性及び腐食性の評価をそれぞれ、下記の 4 段階で行った。

【0044】

(アルミニウム配線のデポ剥離性)

◎: デポの残存が全く確認されない

○: デポが一部残存している

△: デポが大部分残存している

×: デポが除去できない

【0045】

(アルミニウム配線の防食性)

◎: アルミニウム配線の腐食が全く確認されない

○: 絶縁材料の腐食が一部発生している

△: 絶縁材料の腐食がかなり発生している

×: 絶縁材料の腐食が著しく発生している

なお、合格品はアルミニウム配線デポ剥離性とアルミニウム配線防食性のいずれも◎か○であるものとする。

【0046】

4. 析出物の評価方法

100 g の剥離剤組成物を 200 ml ビーカーに入れ、40℃ の恒温槽中で、スターラーで攪拌しながら、10 時間、蓋を閉めずに開放系で放置した。その後、ビーカーを取り出し、析出物の有無を目視で確認した。

【0047】

なお、得られた剥離剤組成物の酸化アルミニウム溶解量とアルミニウムエッチング量は、前記標準試験 (A)、(B) に従って測定した。

【0048】

【表 2】

	pH	酸化アルミニウム 溶解量 (ppm)	アルミニウム エッチング量 (nm)	配線幅 500nm		配線幅 180nm		析出物 40℃×10時間 循環後
				デポ 除去性	アルミニウム配線 腐食性	デポ 除去性	アルミニウム配線 腐食性	
実施例 1	2.1	21.3	2.6	◎	◎	◎	◎	なし
実施例 2	2.8	18.6	3.8	◎	◎	◎	○	なし
比較例 1	3.1	8.7	5.8	△	○	○	△	あり ¹⁾
比較例 2	3.5	7.6	4.3	△	○	△	○	あり ¹⁾

1): 剥離剤液面上層の容器壁に白色析出物が発生した。

【0049】

表 1、2 の結果より、実施例 1、2 の剥離剤組成物は、比較例 1、2 のものに比べて、アルミニウム配線のデポ除去性及び腐食防止性が共に優れたものであり、長時間保存しても析出物が生じないものであることがわかる。

特に、実施例 1、2 の剥離剤組成物は、配線幅 180 nm という極めて微細なアルミニウム配線においても、優れたデポ除去性及び腐食防止性を示すものであることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明の剥離剤組成物は、より小型で高性能なLCD、メモリ、CPU等の電子部品の製造、中でもアルミニウム及び／又はチタンを含有する配線材料を使用した半導体基板及び半導体素子の洗浄に好適に使用することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アルミニウム配線材料や、ホール底のチタン、窒化チタン等を腐食することなく、アッシング後に発生するアルミニウム配線のデポや、ビアホール形成時に発生するチタン由来のデポを剥離洗浄する際に、半導体への汚染を防止することができる水系剥離剤組成物及びその洗浄方法、並びにその剥離洗浄する工程を有する半導体基板又は半導体素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 a) 水と b) 水への溶解度 (25℃) が 10 g 以上/水 100g の化合物とを含有してなる剥離剤組成物であって、a) の含有量が 50~99.8 重量% で、b) の含有量が a) を除いた部分の 90 重量% 以上であり、さらに標準試験 (A) での酸化アルミニウム溶解量が 10ppm 以上かつ標準試験 (B) でのアルミニウムエッチング量が 7 nm 以下である剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いた半導体の洗浄方法、並びに該洗浄方法を用いた洗浄工程を有する半導体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-385788

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏名

花王株式会社